

LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES



ÉLABORATION des céramiques

jean.denape@enit.fr

1.1 ÉLABORATION DES VERRES

- 1ère étape : **Fusion des oxydes**
- 2e étape : **Façonnage à chaud**
  - Soufflage
  - Flottation
  - Pressage
  - Étirage
  - Fibrage
- 3e étape : **Post-traitements**
  - Recuit
  - Trempe
  - Dévitrification *(vitrocéramiques)*
- 4e étape : **Finitions**

Recyclage du verre : > 2 Mt (millions de tonnes) par an (France 2005)
Production de verre : 5 Mt par an dont 1 Mt de verre plat

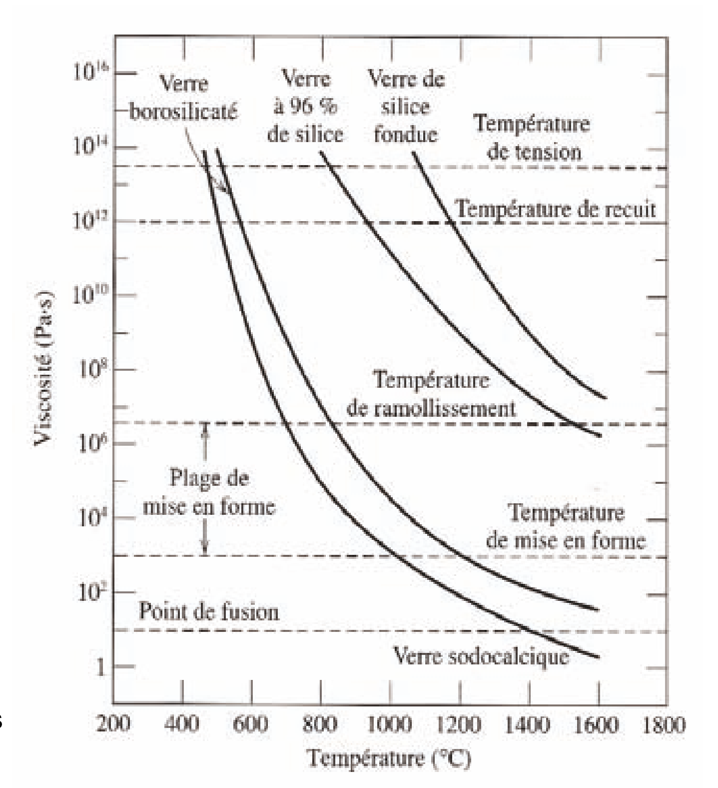
Mise en forme par fusion pâteuse

Élaboration par **fusion pâteuse**



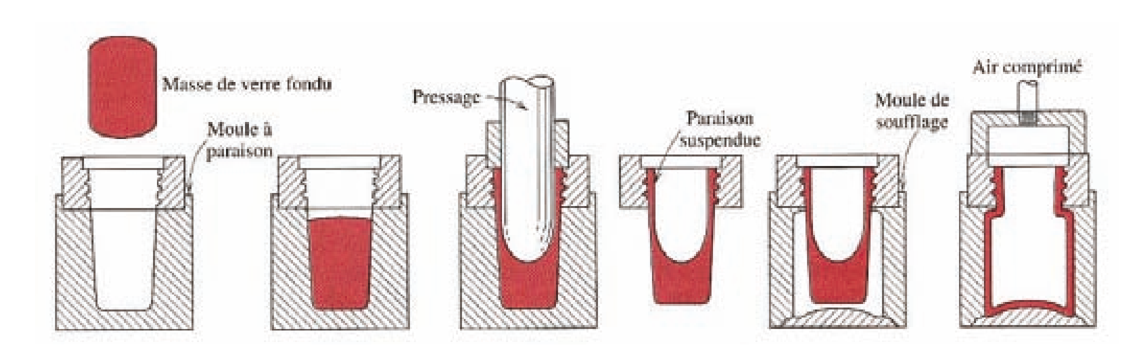
Travail entre 10^3 et 10^6 Pa.s
soit entre 700 à 1000 °C

Température de recuit à 10^{12} Pa.s
(relaxation des contraintes)
Température de tension à 10^{13} Pa.s
(rigidification du verre)

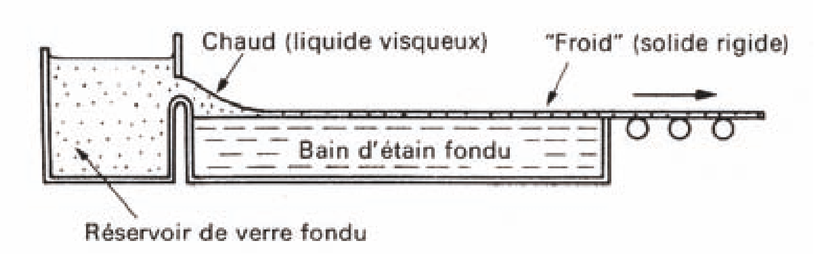


Formage du verre

➢ Fabrication d'une bouteille en verre par **pressage et soufflage**

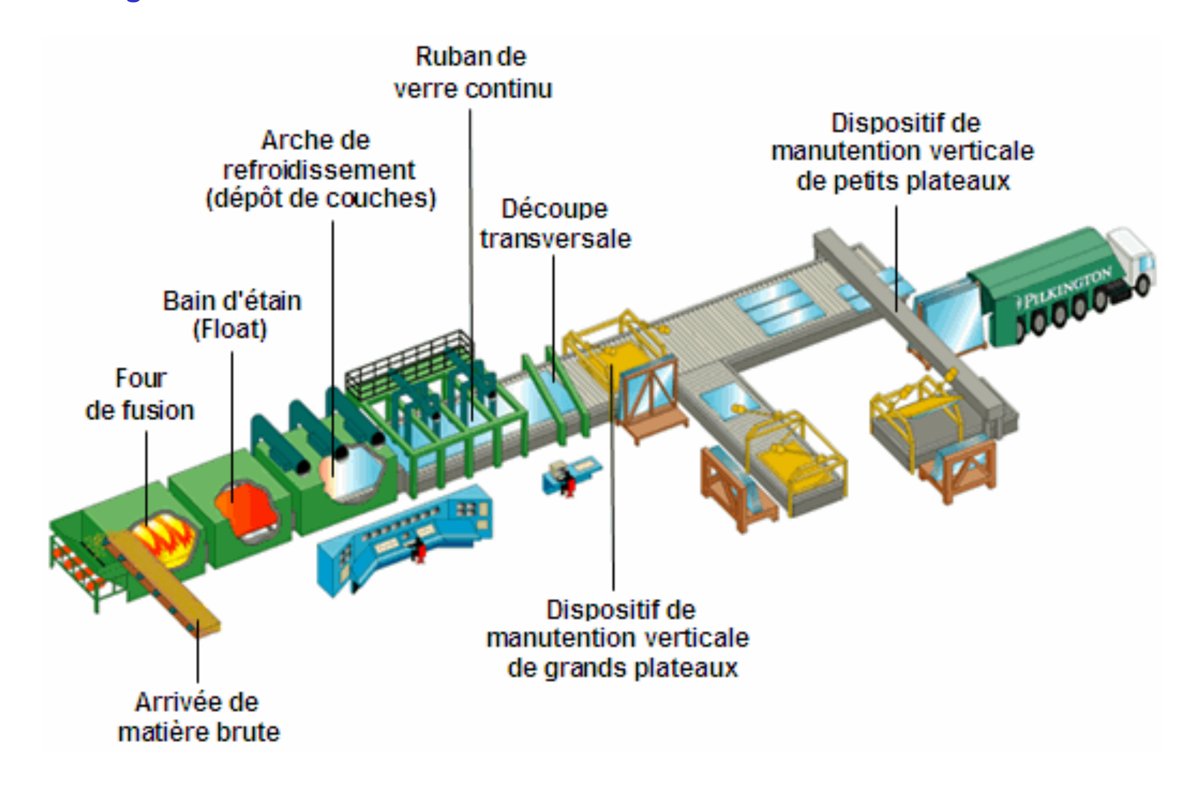


➢ Fabrication d'un verre à vitre par **flottation** *("float glass" A. Pilkington, 1952)*



Float glass

(Pilkington, 1952)



http//:management.journaldunet.com/diaporama/pilkington/1.shtml



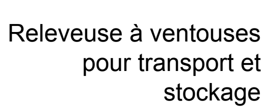




Four - Étenderie *(couloir de refroidissement)* - Arche de refroidissement traitements thermiques *(recuit)*



Molette de découpe du verre en WC

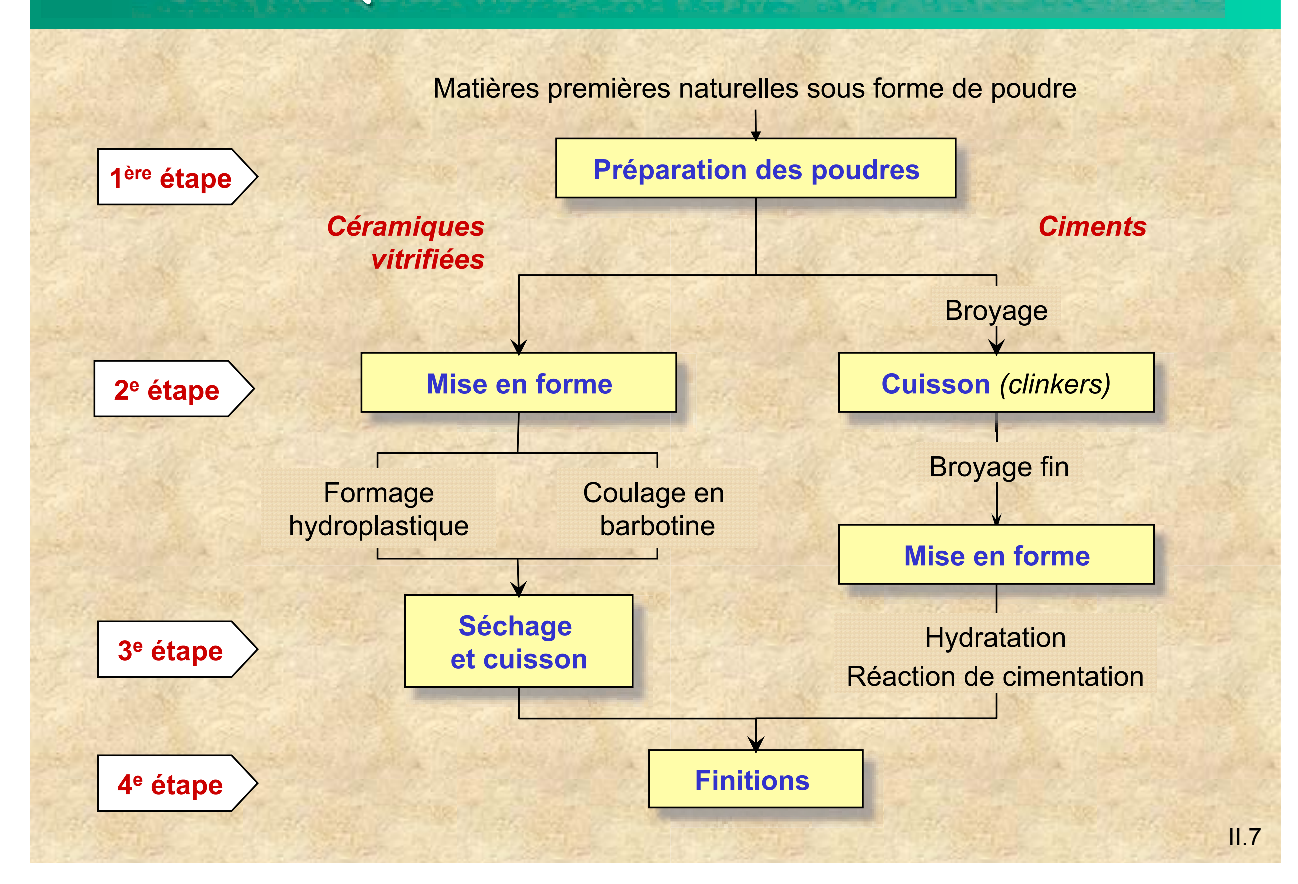




Releveuse à ventouses pour transport et stockage

Sortie de ligne *(ruban de 3 m de large) : 6000 km de verre continu par ligne et par an sur 11 à 15 ans sans interruption*

Panneaux de 6 m × 3,21 m : standard de l'industrie du bâtiment



Formage hydroplastique

Mise en forme par voie pâteuse

(incorporation d'eau)

Comportement plastique et malléable

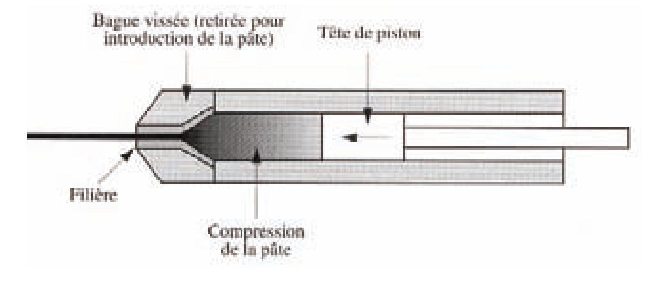
(forte réduction de la limite élastique)



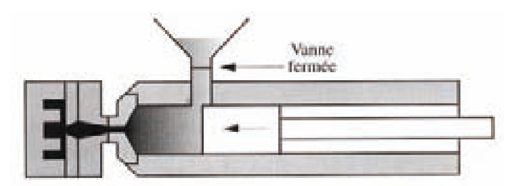
Tour de potier

Moulage par extrusion ou injection

- **Extrusion** de la pâte à travers une filière



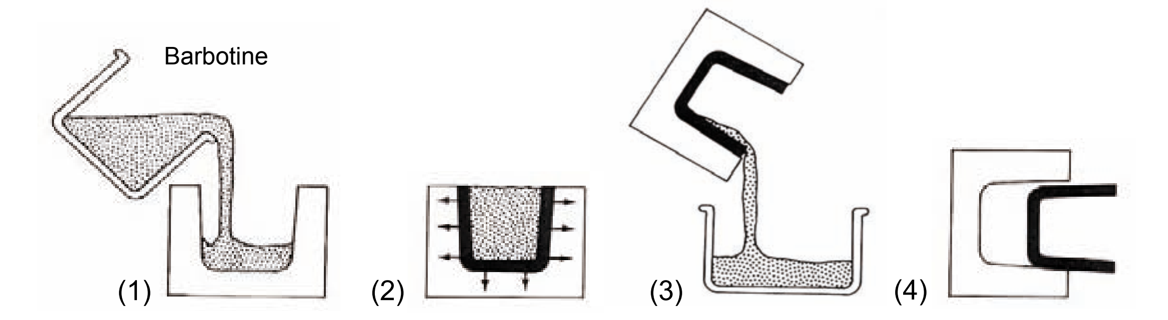
- **Injection** de la pâte dans un moule



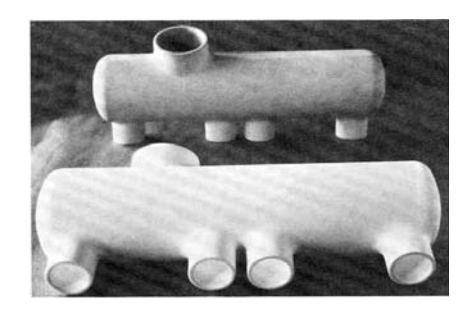
Plastification et compression
par **piston** *(basse et moyenne pressions)*
ou par **vis** *(haute pression)*

Coulage en barbotine

Barbotine : milieu aqueux à forte densité de particules céramique *(suspension colloïdale)*



(1) **Coulage de la barbotine** dans un moule perméable en plâtre à porosité contrôlé *(ou en métaux frittés, résine...)*
(2) **Extraction du liquide** par les parois du moule et formation d'un produit compact au contact du moule
(3) **Évacuation du surplus** de barbotine
(4) **Démoulage** après séchage partiel



Faible coût de l'équipement
Pièces simples en grande série

Densités inhomogènes
Distorsion pour les grandes pièces

1.3 MÉCANISMES DE DENSIFICATION en phase liquide

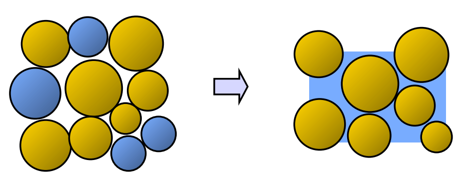
Grésification

Fusion d'éléments peu réfractaires *(10 à 50 % en vol.)* **à haute température**

Écoulement visqueux du liquide entre les grains restés solides

Solidification du liquide au refroidissement

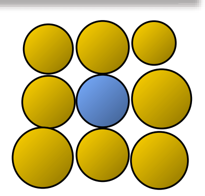
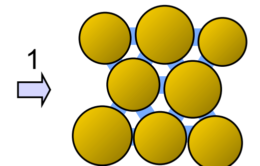
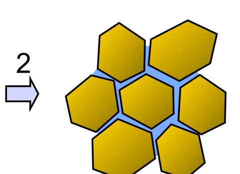
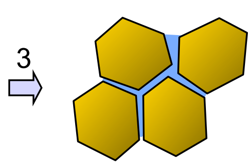
Produit final constitué d'un mélange de phases cristallines enrobées par une matrice essentiellement vitreuse



Céramiques silicatées *(porcelaine, briques...)*
Faible cout, contrôle dimensionnel difficile

Cuisson en phase liquide

Quantité de liquide insuffisante pour combler tout l'espace entre les grains solides *(concentration aux points de contact des grains)*


1

2

3


1. Infiltration et mouillage
2. dissolution et recristallisation
3. Coalescence et grossissement des grains

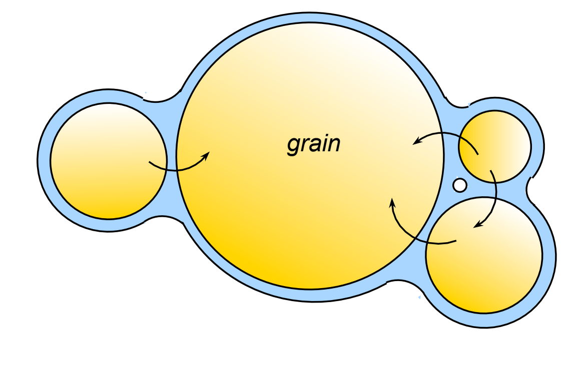
Importante phase intergranulaire vitreuse *résiduelle* *(faible cristallisation de la phase liquide au refroidissement)*

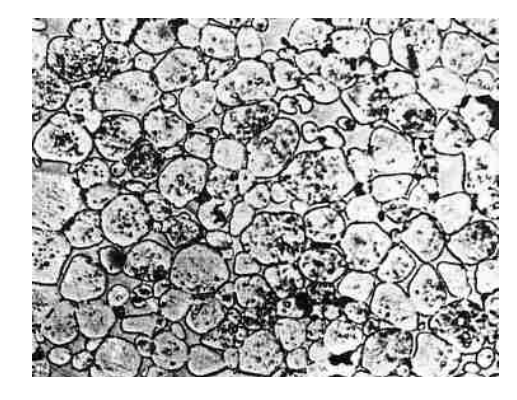
Modification de la forme des grains par réaction avec le liquide *(solvant)*

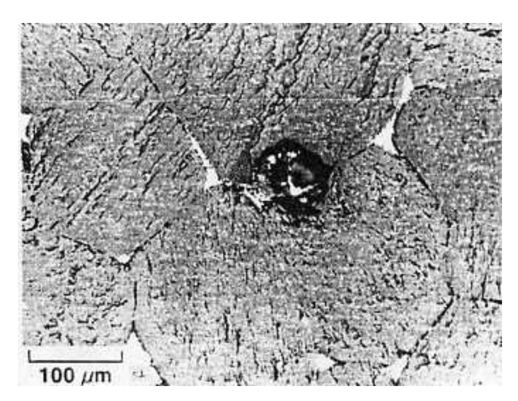
Dissolution des petits grains
(solubilité accrue au niveau des faibles rayons de courbure)

Transfert de matière par **diffusion** à travers la phase liquide

Recristallisation de la matière dissoute sur les plus gros grains







II.11

Cimentation

➢ Poudre de ciment obtenue par **calcination** (1500 °C) de calcaire (carbonate de calcium $CaCO_3$) et d'argile ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)

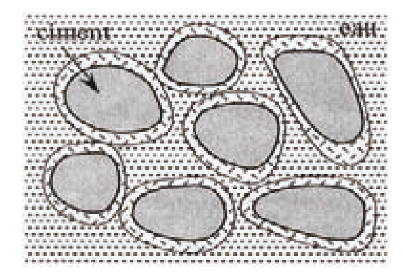
$$C_8G_8 + AS_2H_2 \rightarrow C_3A + C_2S + C_3S + G_8$$

Nomenclature réduite :
CaO (chaux) = C
Al_2O_3 (alumine) = A
SiO_2 (silice) = S
H_2O (eau) = H
CO_2 (gaz carbonique) = G

➢ **Hydratation** du ciment *(mélange d'eau)* : durcissement par réaction *(non par séchage)*

Prise hydraulique

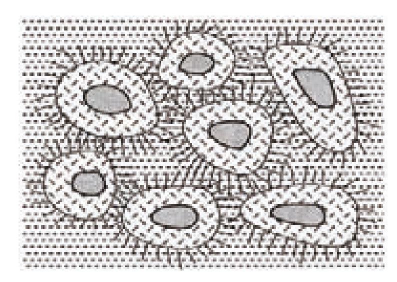
Après 15 min jusqu'à 4 heures
Hydratation de C_3A en C_3AH_6



Enveloppe gélatineuse *(se brise et se reconstitue au cours du malaxage)*

Durcissement hydraulique

Après 10 h jusqu'à 100 h
Hydratation de C_2S et C_3S en $C_3S_2H_3$



Croissance sous forme de fines aiguilles par osmose à travers la couche hydratée

Dégagement notable de chaleur et contraction volumique

II.12



LES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES



ÉLABORATION des céramiques

1. PROCÉDÉS D'ÉLABORATION EN PHASE LIQUIDE

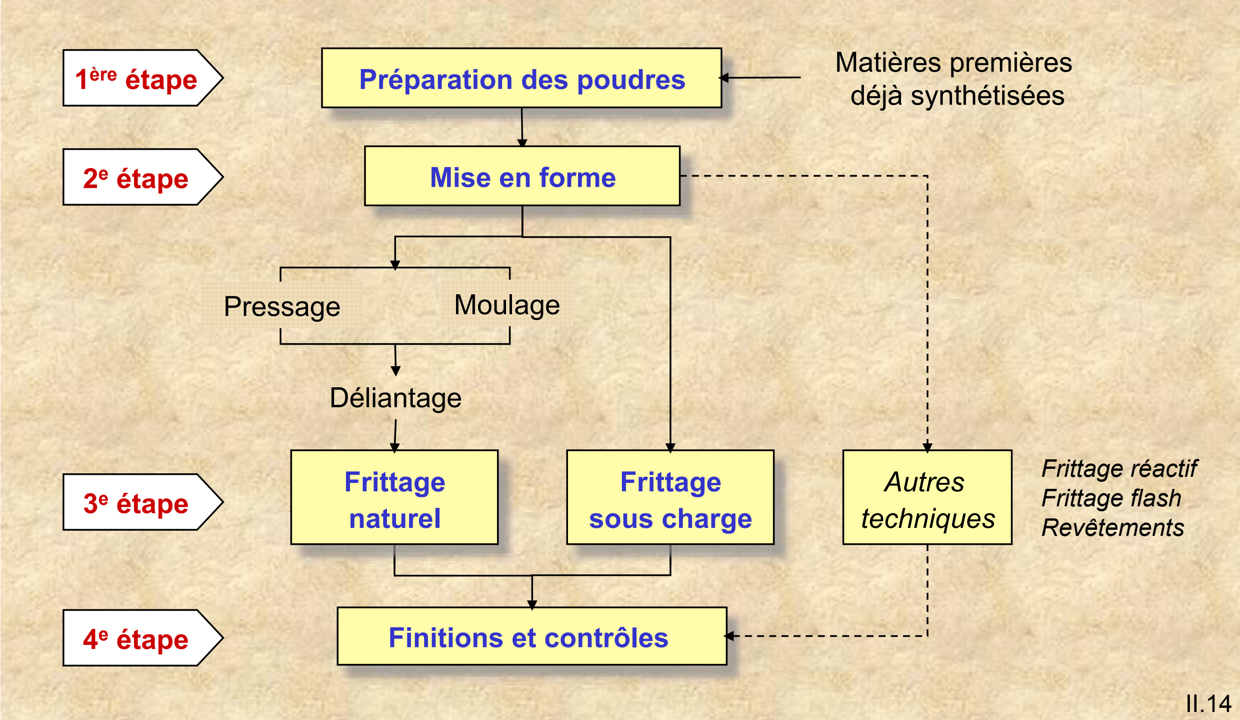
2. PROCÉDÉS D'ÉLABORATION EN PHASE SOLIDE

2.1 Céramiques mises en forme par voie sèche
2.2 Mécanismes de frittage en phase solide
2.3 Frittage naturel de céramiques oxydes
2.4 Frittage de céramiques à base silicium

jean.denape@enit.fr

2.1 CÉRAMIQUES MISES EN FORME PAR VOIE SÈCHE

Transformation d'une matière première sous forme de **poudre** en un **objet** cohérent et compact par **traitement thermique : densification** (« soudage ») **à haute température**



Poudre déjà synthétisée

1ère étape

Préparation des poudres

Ajouts de frittage → **Broyage / mélange**

Milieu humide

Eau → **Liants organiques** → **Barbotine**

solution colloïdale

Air chaud → **Atomisation**

Granulation et **séchage** de la poudre

→ ***Pressage***

Plastication

pâte thermoplastique

Malaxage

Homogénéisation

→ ***Moulage***

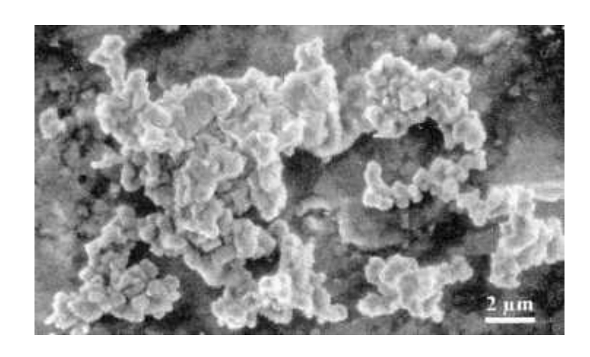
Broyeurs et mélangeurs

(SCT Tarbes)

Réduction et homogénéisation
de la taille des particules

Introduction des **ajouts de frittage**
(activation de la densification,
limitation de la croissance des grains)

Surfaces spécifiques de l'ordre de
3 à 15 m^2/g *(Ø particules < 1 µm)*







Barbotine

Suspension colloïdale en milieu aqueux 65 à 75 % de particules céramique

Introduction des **liants organiques**
(amélioration de la mise en forme par pressage à froid)

Agglomérants
(alcool polyvinylique)
assurent la cohésion des grains

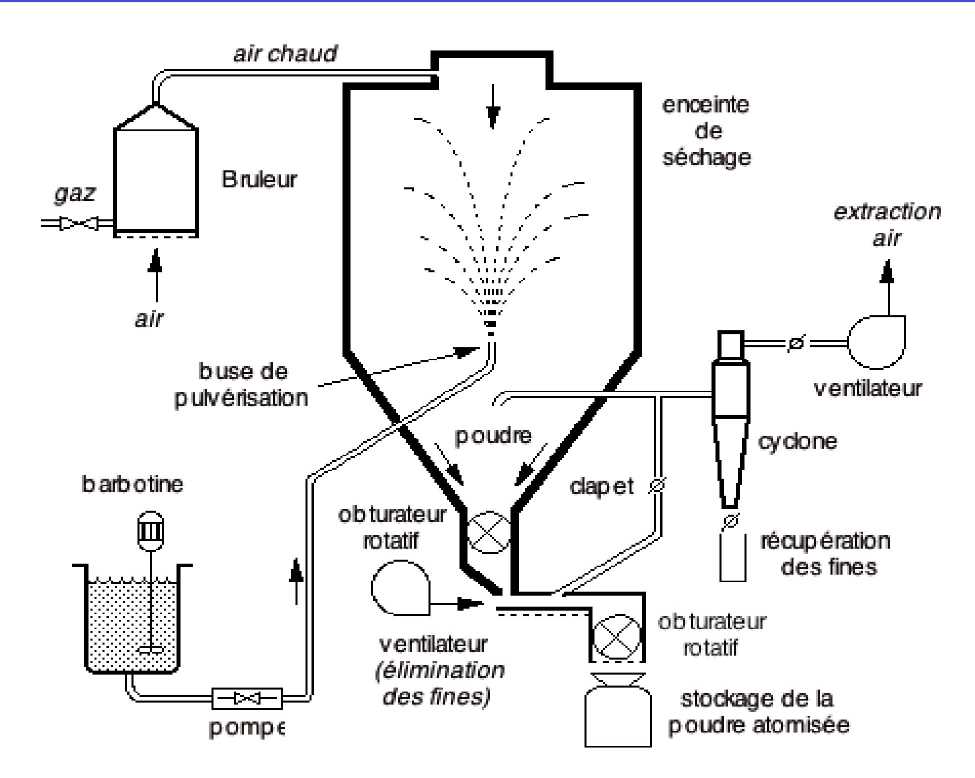
Plastifiants
(polyéthylène-glycole)
assurent une bonne compressibilité des poudres

Lubrifiants
(stéarate de zinc, paraffine)
limite le frottement interparticulaire

Défloculants
(tensio-actifs)
évite la sédimentation



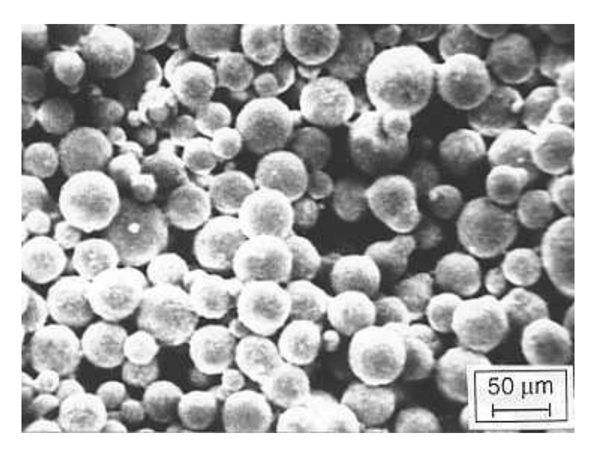
Atomisation : granulation et séchage *(« spray drying »)*



Séchage sous air chaud pendant la trajectoire balistique des gouttelettes

Obtention d'une poudre fluidisée *(apte au pressage)*





Granules de grande taille *(Ø ≈ 50 µm)*
constituées d'un grand nombre de grains
de poudre submicronique *(Ø < 1 µm)*
enrobés par les liants organiques

- Remplissage aisé des matrices de pressage *(granules de grande taille)*
- Réduction de l'usure des outils *(pas de particules abrasives de petite taille)*

2e étape

Mise en forme

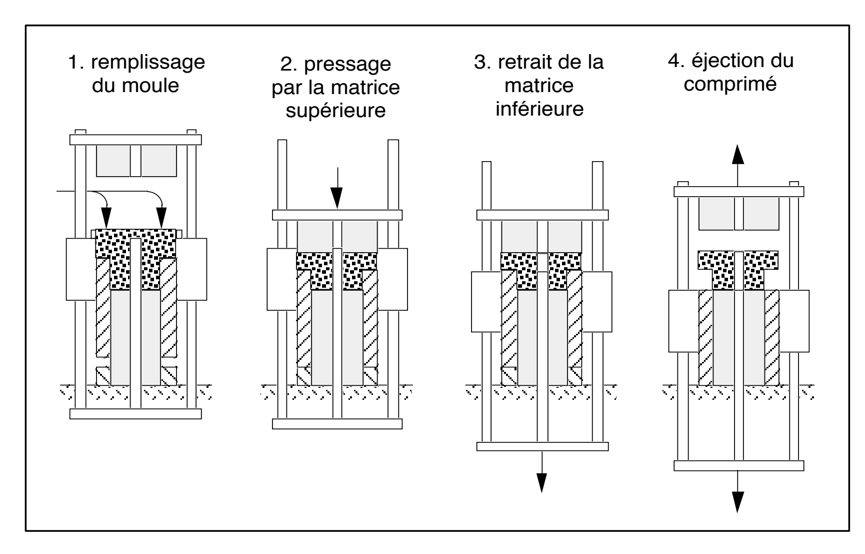
Poudre atomisée → **Pressage** — ***Compaction à sec***
- **Uniaxial** — *Matriçage*
- **Isostatique** — *Moule déformable*

Pâte thermoplastique → **Moulage**
- **Extrusion** — *Filière*
- **Injection** — *Moule rigide*

→ **Usinage en « cru »** → **Déliantage** → ***Frittage***

Mise en forme par pressage uniaxial (matriçage)

Compactage (20 à 150 MPa) : piston simple ou double effet





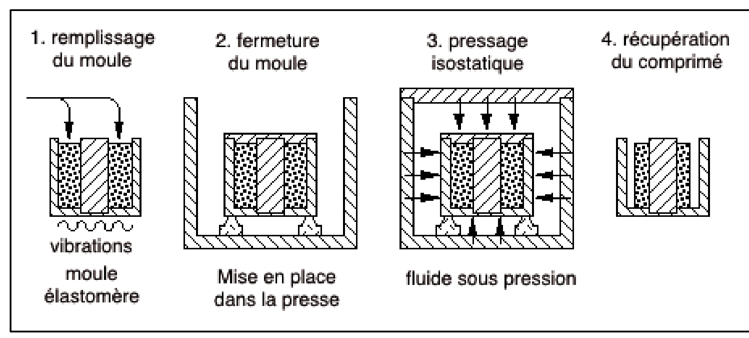
Échauffement du comprimé sous l'effet du frottement interparticulaire
Cohésion du comprimé par fusion des liants organiques

Cadences élevées de production
Pièces complexes d'épaisseur constante

Possibilité d'**usinage *en cru*** après pressage

Mise en forme par pressage isostatique

Compactage en **moule déformable** (100 à 400 MPa)



Compaction homogène
Pièces de grand volume





Usage en cru

(SCT Tarbes)






Mise en forme par moulage sous pression

Pâte malléable obtenue par mélange *(malaxage)* de la poudre céramique avec une forte proportion *(40 à 50 % en volume)* de **résine organique** *(polystyrène, polyéthylène)*

Pièces complexes de faible épaisseur
Moulages à basse température
(80 °C < θ < 150 °C)

Extrusion

dans une **filière** *(pression de 1,5 à 4 MPa)*



Pièces de forme allongées en continu (tubes, barres) de section complexe (nid d'abeille)

Risque de distorsion au retrait

Injection

dans un **moule** *(pression de 20 à 80 MPa)*



Petites pièces de forme complexe ou à paroi mince

Permet des tolérances serrées

3e étape

Le FRITTAGE

Traitement thermique de densification

Pressage / Moulage

Frittage naturel

Chauffage simple de la pièce dans un four

Porosité résiduelle *(1 à 3 %)*

Poudre activée

Frittage sous charge

Densification totale

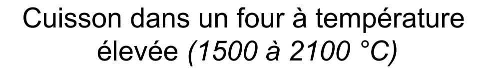
- **Uniaxial** — *Moules graphite 20 MPa*
- **HIP** — *Compaction isostatique à chaud 100 MPa*

Finition, contrôles, post traitements

Frittage naturel

« La persuasion »

Cuisson dans un four à température élevée *(1500 à 2100 °C)*



Teneur limitée *(1 à 3 %)* en **ajouts de frittage**

Porosité résiduelle limitée *(1 à 3 %)*

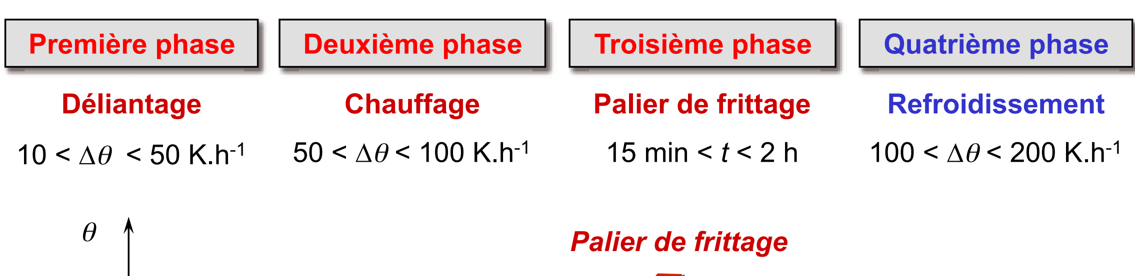


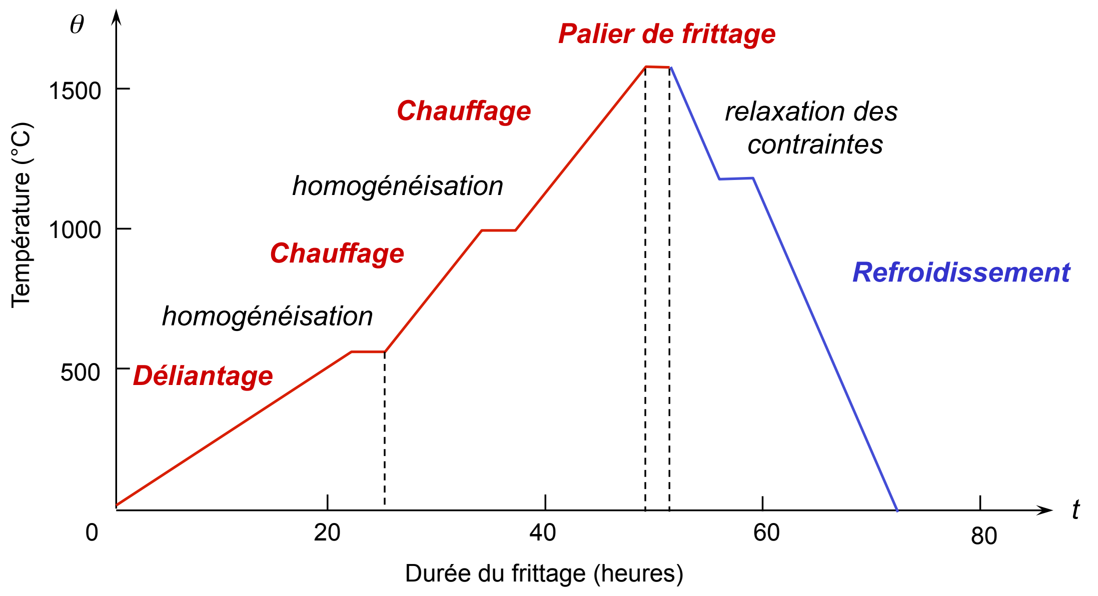
Four sous vide pour frittage du SiC à 2080 °C (Boostec, Tarbes)

Procédé économique

Four à cloche sous air pour frittage de l'alumine à 1550°C (SCT, Tarbes)

Cycle de frittage



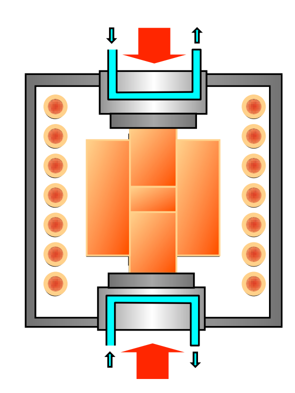


Frittage sous charge

« La force »

Pressage uniaxial

Pressage pendant toute la durée du frittage de la pièce dans un four (100 MPa)

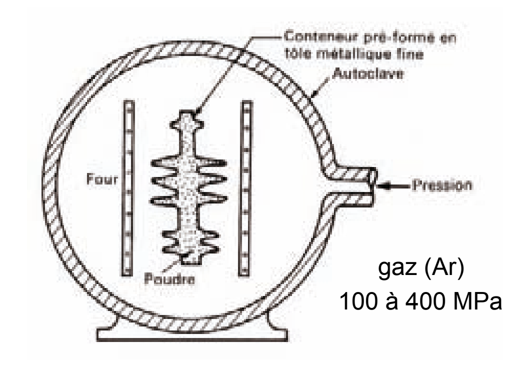


Porosité résiduelle nulle

Coût élevé

Pressage isostatique

HIP (« Hot Isostatic Pressing ») ou **compaction isostatique à chaud**



Métaux enveloppes :
acier inox (T < 1200°C),
Ta, Mo (T > 1200°C)

Évacuation des gaz sous vide et scellement avant frittage

Technique nouvelle : Frittage flash (SPS)

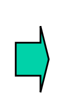
(PNF²-CNRS Toulouse)

Frittage par décharge plasma *(« Spark Plasma Sintering »)*

Nouveau procédé permettant de fritter des pièces céramiques métalliques, polymères ou composites

Développement important au Japon
(plus de 200 appareils dont plus de 30 % industrialisés)

Frittage sans liant ni ajout de frittage


Faible taille des grains, grande compacité

Pressage uniaxial sous vide ou en atmosphère inerte (30 à 100 MPa) dans un **moule en graphite**

Chauffage 2000 °C **par courant pulsé** 0,3 s : 0-10 V / 1000 - 8000 A *(effet Joule)*

— Montée et descente en température très rapides (de l'ordre de 100 K/min)
— Température de frittage notablement réduite par rapport aux autres procédés conventionnels
— Réduction considérable du palier de frittage (3 à 5 min)

4e étape

Finitions et contrôles

Usinages

Possibilités limitées

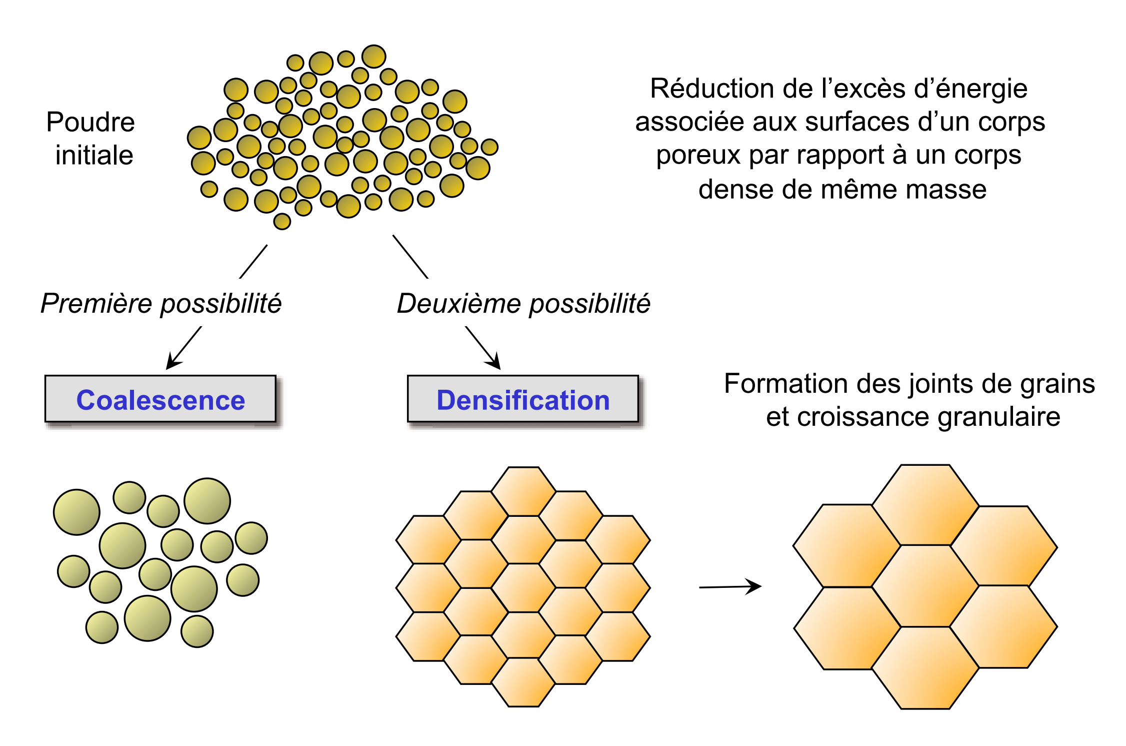
Rectification *(meules diamantés)*
Polissage, rodage *(suspension diamantée)*
Perçage par carottage *(avec circulation d'eau de refroidissement)*

Contrôles

Contrôles dimensionnels
(cotes, planéité, rugosité...)
Contrôles microstructuraux
(taille de grains, structures...)
Détection des défauts (CND)
(ressuage, microscopie, RX, ultrasons, thermographie IR...)

2.2 MÉCANISMES DE FRITTAGE en phase solide

Transformation thermiquement activée essentiellement à l'**état solide** *(pas de fusion)*



Conditions de densification pour le frittage en phase solide

Condition thermodynamique

Aspect global du frittage : **bilan énergétique favorable**

Transformation avec **réduction globale d'énergie** *(enthalpie)* libre au cours de la transformation :

$$\Delta G = \gamma_s \, \Delta A_s + \gamma_j \, \Delta A_j < 0$$

γ_s et γ_j : énergies de surface de la poudre et des joints de grain (J.m^{-2})
ΔA_s et ΔA_j : variations de surface de la poudre et des joints de grain (m^2)

$0{,}1 \text{ J.m}^{-2} < \gamma_s < 1 \text{ J.m}^{-2}$
$0{,}01 \text{ J.m}^{-2} < \gamma_j < 1 \text{ J.m}^{-2}$

- **Cas d'un frittage complet** *(densité maximale)*

Surface initiale des joints de grain = 0
Surface finale des joints de grains = Surface initiale de la poudre
Surface finale poudre = Surface finale de la pièce
Surface finale de la pièce << Surface initiale de la poudre

$$(\gamma_j - \gamma_s) \, A_s < 0$$

A_s : Surface de la poudre utilisée pour le frittage de la pièce (m^2)

Condition cinétique

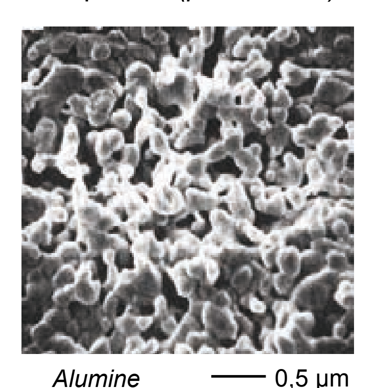
Aspect local du frittage : **mobilité atomique suffisante**

Le faible excès d'énergie initiale des poudres (γ_s) ne peut faire évoluer le système mais seulement l'orienter : l'essentiel de l'énergie est apportée par **voie thermique** *(chauffage)*

Développement progressif de la microstructure pendant le palier de frittage

Première étape

Établissement de **liens entre les particules** de poudre *(ponts, cous)*

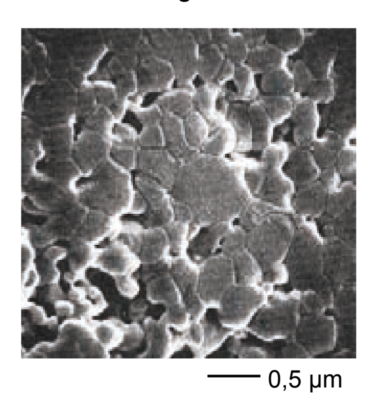


Importante porosité ouverte

Retrait faible
(2 à 3 %)

Deuxième étape

Importante **densification** par polygonisation des grains

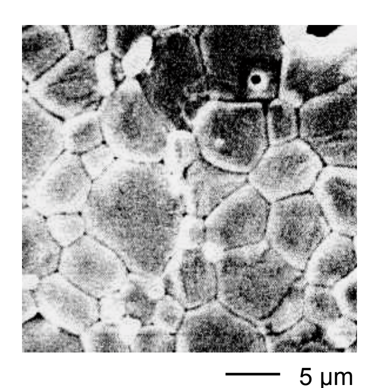


Apparition des **joints de grains**

Retrait important
(10 à 15 %)

Troisième étape

Coalescence et **grossissement** des grains



Fermeture de la porosité *(porosité résiduelle)*

Retrait faible
(1 à 2 %)

Mouvements de matière : forces motrices du frittage en phase solide

Transport de matière en phase gazeuse

Pression de vapeur saturante élevée des **surfaces convexes** *(surface de la poudre)*

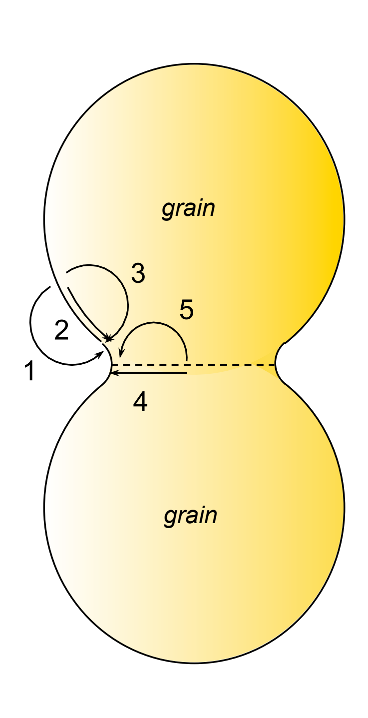
$$\frac{\Delta P}{P_0} > 0$$

Évaporation

Chute de pression de vapeur saturante des **surfaces concaves** *(zones de raccordement)*

$$\frac{\Delta P}{P_0} < 0$$

Condensation



Transport de matière en phase solide

Déficit de lacunes des **surfaces convexes** *(surface de la poudre)*

$$\frac{\Delta c}{c_0} < 0$$

Diffusion de lacunes

Flux de matière en sens inverse

Excès de lacunes des **surfaces concaves** *(zones de raccordement)*

$$\frac{\Delta c}{c_0} > 0$$

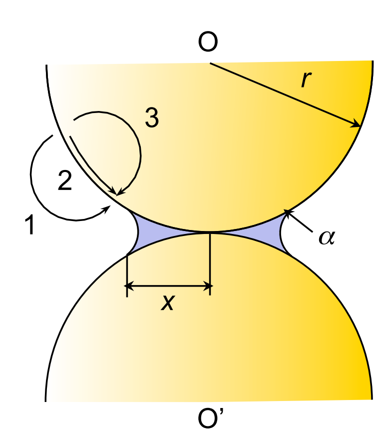
Diffusion de matière

Départ de matière depuis les zones convexes (grains)
Accumulation de matière vers les zones de raccordement (ponts)

Modélisation du frittage en phase solide

Modèle des sphères tangentes
(Kuczynski 1949)

Premier stade du frittage
Centres des sphères fixe
Phase de consolidation

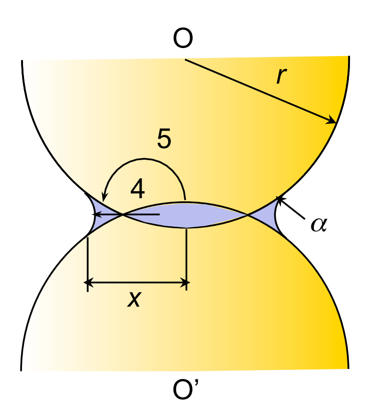


Coalescence sans retrait

Évaporation - condensation (1)
Diffusion superficielle (2) et volumique (3)

Modèle des sphères sécantes
(Wedmore, Kingery 1956)

Deuxième stade du frittage
Rapprochement des sphères
Phase de densification



Mécanismes avec retrait

Diffusion intergranulaire (4)
Diffusion en volume (5)

Cinétiques de frittage : lois de similitude de Herring

Chaque mécanisme conduit à une équation fonction du rayon *r* de la poudre, du type :

Lois de croissance

Accroissement de la taille *x* de la zone de raccordement en fonction du temps *t*

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k\frac{D}{r^m}t$$

Lois de retrait

Contraction de longueur ΔL par rapport à la taille initiale L_0 en fonction du temps *t*

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^p = k*\frac{D}{r^q}t$$

Mécanisme considéré	*n*	*m*	*p*	*q*
1. Évaporation - condensation	3	2	-	-
2. Diffusion superficielle	7	4	-	-
3. Diffusion en volume (surface)	4	3	-	-
4. Diffusion intergranulaire	6	4	3	4
5. Diffusion en volume (grain)	5	3	2	3

k et *k** sont des constantes *(dépendent de nombreux paramètres)*
D est un *coefficient de diffusion spécifique au mécanisme considéré (T température absolue)*

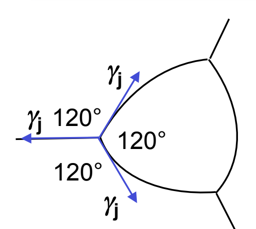
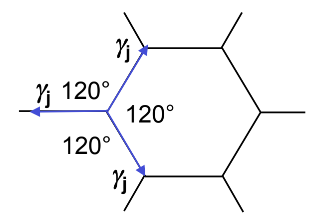
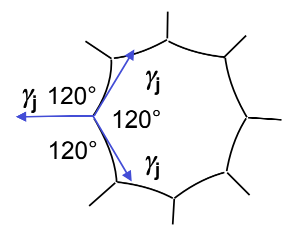
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Évolution de la microstructure dans le stade final du frittage

Réduction d'énergie par diminution de la surface des joints des grains

Courbure des joints de grains sous l'effet de tensions interfaciales aux joints multiples

Diffusion de la matière des parties en compression vers les parties en tension

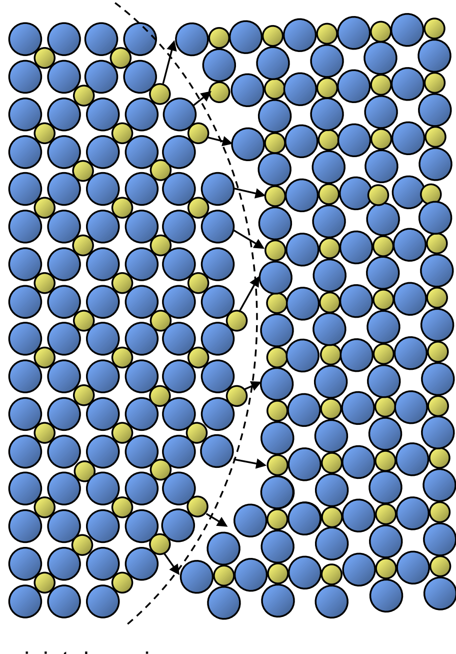
Grain de moins de 6 cotés	Grain de 6 cotés	Grain de plus de 6 cotés
		
Joints de grain convexes Grain en compression Réduction de la taille du grain	Joints de grains droits **Grain en équilibre** Stabilité	Joints de grains concaves Grain en tension Augmentation de la taille du grain

- **Réduction rapide des petits grains** (*joints convexes, moins de 6 cotés)*
- **Croissance lente des gros grains** (*joints concaves, plus de 6 cotés)*

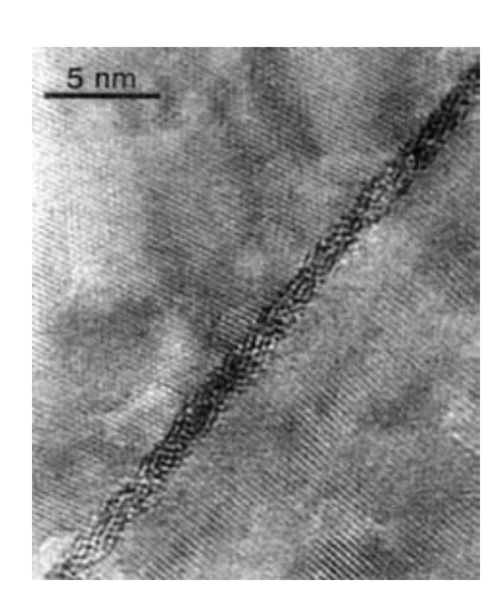
Croissance des grains au cours du frittage

Migration du joint de grain vers son centre de courbure

(en sens inverse du déplacement de la matière)



joint de grain



Joint de grain : lieu de désordre cristallin

(structure généralement vitreuse)

2.3 FRITTAGE naturel des CÉRAMIQUES OXYDES

Alumine
Al_2O_3

Variétés allotropiques de l'**alumine**

Al_2O_3 - α : hexagonale, *isolant électrique (corindon)*
Al_2O_3 - β : hexagonale, *bon conducteur ionique*
Al_2O_3 - γ : cubique

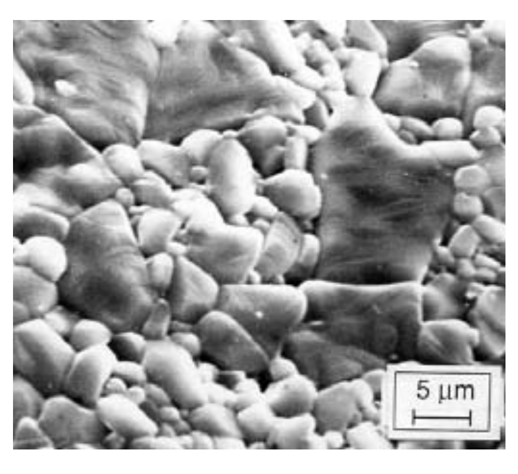
Élaboration

— Alumines pures à grains fins

Teneur en alumine de 99,7 % à 99,8 % (HIP)
Poudres très fines de α Al_2O_3
Ajout de frittage : MgO
(limite la croissance des grains)
Frittage naturel en atmosphère oxydante :
1550 °C - 2 h (0,1 MPa)

— Alumines à flux vitreux

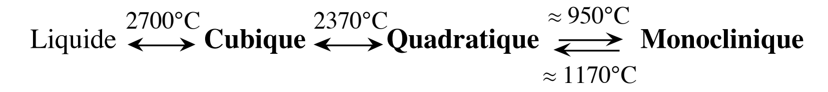
Teneur en alumine de 92 à 98 %
à joints des grains vitreux *(gros grains)*
Ajout de frittage : SiO_2 - CaO
Frittage naturel en atmosphère oxydante :
1550 °C - 2 h (0,1 MPa)



Alumine dense à grains fins (99,7 % Al_2O_3)

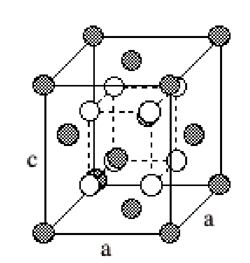
Zircone
ZrO_2

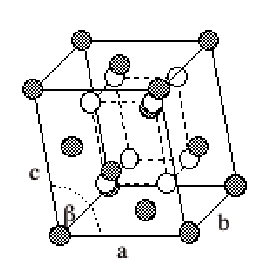
Trois variétés cristallines de la **zircone pure**



Maille **cubique**	Maille **quadratique**	Maille **monoclinique**

● Ion Zr^{4+} ○ Ion O^{2-}





Transformation quadratique → monoclinique de type **martensitique**
(transformation sans diffusion, par cisaillement du réseau)

Importante **inflation volumique** *(ΔV/V ≈ 5 %)* : Intense fissuration des cristaux

Stabilisation de la zircone

Agrandissement du domaine cubique jusqu'à température ambiante par mise en solution massives d'oxydes de métaux divalents (MgO ou CaO) ou trivalents (Y_2O_3)

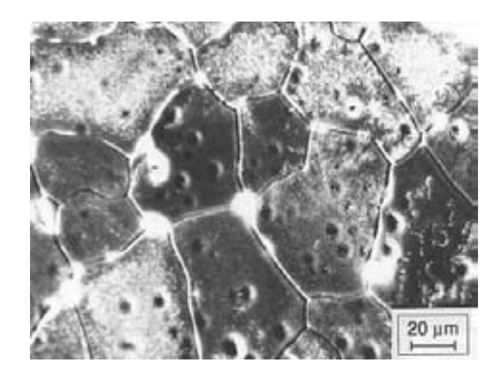
Propriétés mécaniques médiocres

Zircones partiellement stabilisées *à haute ténacité*

Teneurs intermédiaires en ajouts de frittage : **limite les effets de la transformation Q → M**

PSZ *« Partially Stabilised Zirconia »*

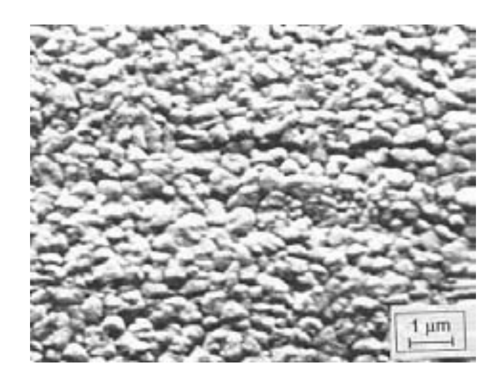
ZrO_2 à 5 % mol. de MgO ou CaO
Frittage naturel (1540 °C - 2 h)
Structure triphasée C+Q+M



Microstructure à gros grains *(20 à 50 µm)* constitués de fins précipités **quadratiques métastables** dans une matrice **cubique** et de précipités **monocliniques** intergranulaires

TZP *« Tetragonal Zirconia polycrystals »*

ZrO_2 à 3 % mol. de Y_2O_3
Frittage sous charge
Structure monophasée entièrement Q



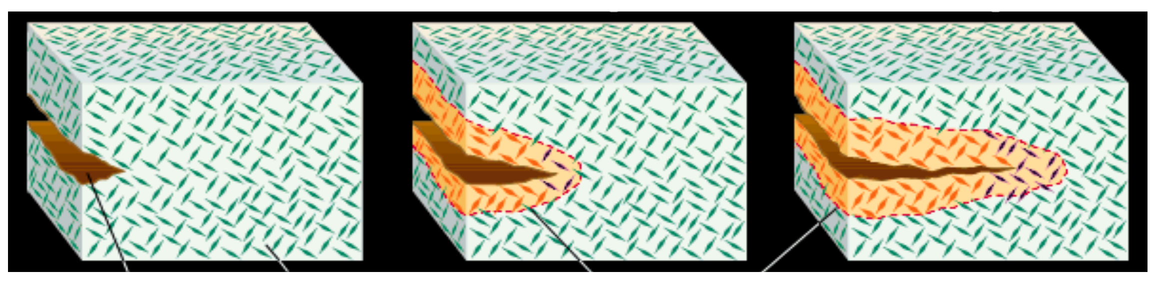
Grains très fins *(0,2 à 0,5 µm)* entièrement **quadratiques** *(« tetragonal »)* obtenues en frittage sous charge *(très peu de porosité)*

Céramiques à haute ténacité

Renforcement par transformation de phase induite sous contrainte

Précipités *(PSZ)* ou grains *(TZP*) quadratiques métastables
dû aux efforts de compression exercés par le reste du matériau *(confinement hydrostatique)*

Transformation Q→ M des précipités *(ou des grains*) au passage d'une fissure



— Relaxation des contraintes en front de fissure
— Déstabilisation locale Q → M des précipités
— Inflation volumique des précipités M
— Mise en compression du front de fissure
— Ralentissement ou blocage de la propagation de la fissure : haute valeur de la ténacité

Taille critique de transformation spontanée



2.4 FRITTAGE des CÉRAMIQUES À BASE DE SILICIUM

Variétés allotropiques et polytypes du carbure de silicium

Différents arrangements d'empilements parallèles *(même orientation)* ou antiparallèles de plans de tétraèdres SiC_4 ou Si_4C *(polytypes)*

SiC - α : hexagonale 6H-SiC *(variété la plus répandue)*
SiC - β : cubique 3C-SiC *(empilement de 3 couches parallèles successives)*

Variétés allotropiques du nitrure de silicium

Si_3N_4 - α et β :
structures hexagonales
compacités différentes

Coexistence des deux variétés dans un même échantillon : rôle de la proportion α/β

Frittage défavorable des carbures et des nitrures de silicium purs

- **Oxydation des poudres** de SiC et Si_3N_4 *(film de silice superficiel) :*
  Incorporation d'ajouts de frittage pour nettoyer les surfaces des poudres
- **Mobilité atomique** particulièrement **faible** dans le SiC pur et le Si_3N_4 pur :
  Utilisation de poudres submicroniques pour favoriser le bilan énergétique et augmenter la diffusion aux joints des grains pendant le frittage
- **Décomposition thermique** de Si_3N_4 vers 1875 °C sous 0,1 MPa d'azote:
  Élaboration sous haute pression d'azote ou sous vide
- **Transformation de phase** du Si_3N_4 α → β vers 1750 °C :
  Frittage du Si_3N_4 à température inférieure à 1750 °C

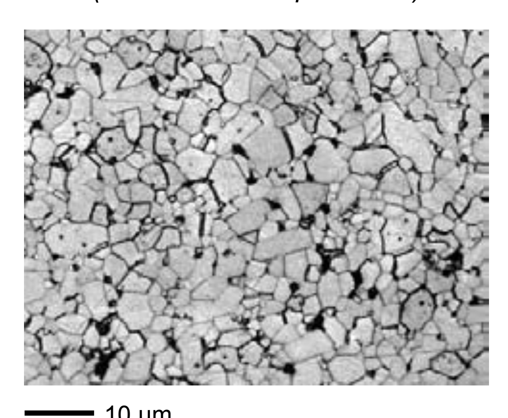
Frittage du carbure de silicium

Carbure de silicium SSC

SSC « *Sintered Silicon Carbide* »

Frittage naturel à 2080 °C
30 min en atmosphère neutre

Ajouts de bore B *(1 %)*
avec excès de graphite (C)
(élimine silice superficielle)



10 µm

Porosité faible *(1 à 2 %)*

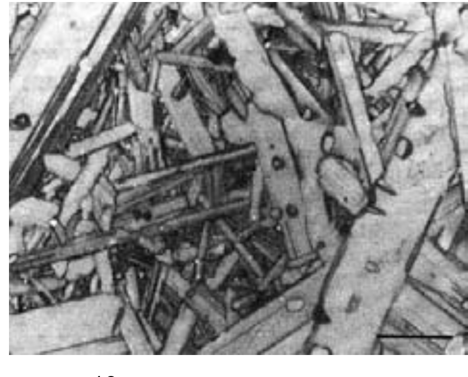
Carbure de silicium HPSC

HPSC « *Hot Pressed Silicon Carbide* »

Activation de la diffusion par pressage uniaxial ou HIP

Frittage sous charge à 1950 °C
15 min à 35 MPa en atmosphère neutre

Ajouts de Al_2O_3 ou B



10 µm

Porosité résiduelle nulle

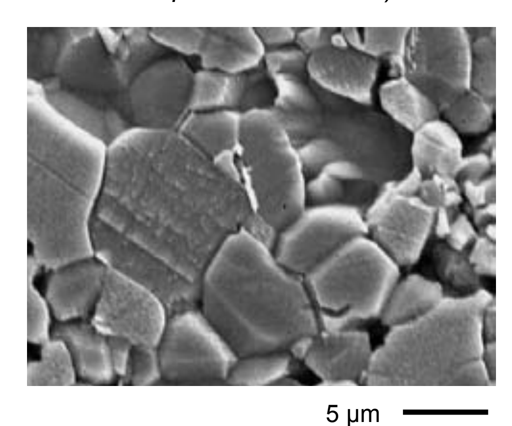
Frittage du nitrure de silicium

Nitrure de silicium SSN

SSN « *Sintered Silicon Nitride* »

Frittage naturel à 1700 °C
2 h sous azote

Ajouts de MgO
(phase liquide mouillant les particules solides)



5 µm

Porosité faible *(1 à 2 %)*

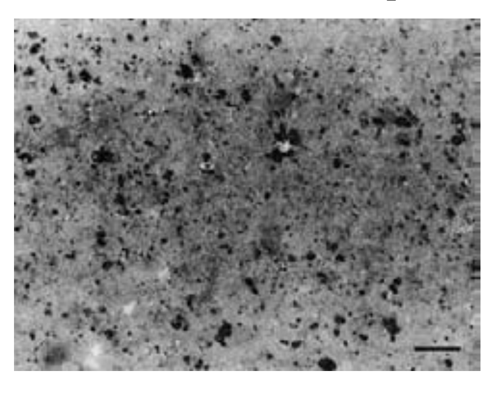
Nitrure de silicium HPSN

HPSN « *Hot Pressed Silicon Nitride* »

Activation de la diffusion par pressage uniaxial ou HIP

Frittage sous charge à 1600 °C
15 min à 28 MPa sous azote

Ajouts de MgO ou MgN_2

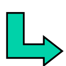


10 µm

Porosité résiduelle nulle

Les oxynitrures de silicium

Les ajouts de frittage de type oxydes *(Al_2O_3, MgO)* conduisent à la formation de **phases intergranulaires vitreuses** *(cas des SSN, HPSC, HPSN)* **peu réfractaires** *(basse température de fusion)* et **réagissant avec l'environnement** *(corrodabilité)*



Chemin privilégier des fissures *(rupture intergranulaire à haute température)*

Composés SiAlON

Si *(silicium)* **Al** *(aluminium)* **O** *(oxygène)* **N** *(azote)*
$Si_{6-x}\,Al_x\,O_x\,N_{8-x}$ (*x* : taux de substitution des ions Si^{4+} par Al^{3+})

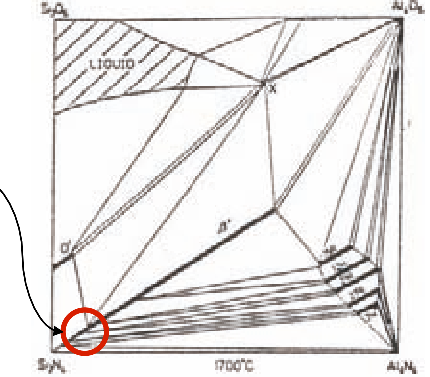
- **Frittage** à 1700 °C de poudres de Si_3N_4 et d'Al_2O_3 en présence d'AlN

  Formation de β' SiAlON
  dans le système Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN
  (solution solide d'alumine dans du nitrure de silicium)

  Structure identique à β Si_3N_4 mais avec substitution d'ions Si^{4+} et N^{3-} par des ions Al^{3+} et O^{2-}

- **Vieillissement** 300 h à 430 °C sous azote

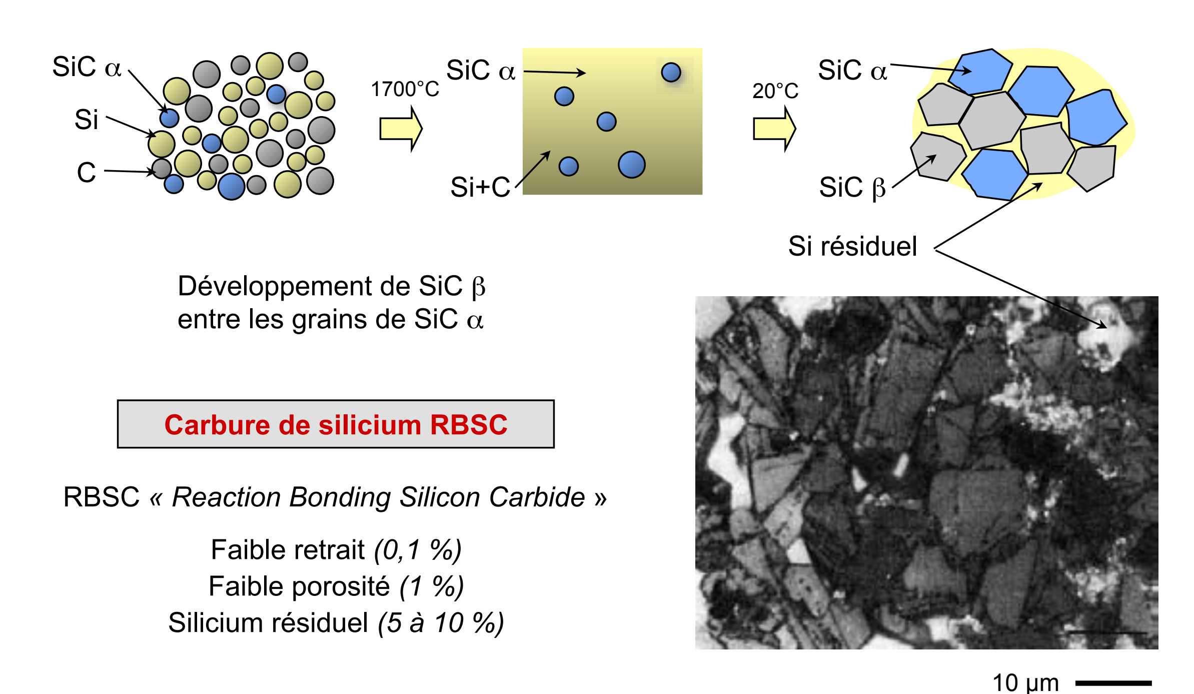
  Précipitation intergranulaire d'alumine cristalline



Frittage réactif du carbure de silicium

« La ruse »

Frittage carburant du silicium à 1700 °C sous vide
par infiltration de silicium liquide dans un comprimé de SiC α et de graphite



Développement de SiC β
entre les grains de SiC α

Carbure de silicium RBSC

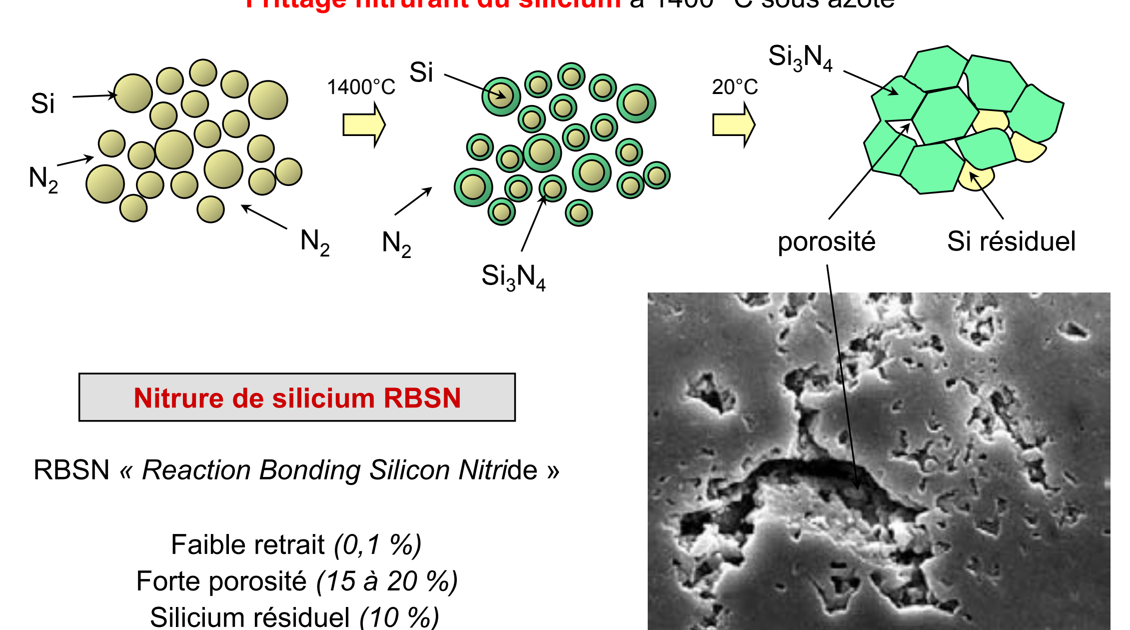
RBSC « *Reaction Bonding Silicon Carbide* »

Faible retrait *(0,1 %)*
Faible porosité *(1 %)*
Silicium résiduel *(5 à 10 %)*

Frittage réactif du nitrure de silicium

Préfrittage à 1200 °C sous argon d'un comprimé de silicium pur

Frittage nitrurant du silicium à 1400 °C sous azote



Nitrure de silicium RBSN

RBSN « *Reaction Bonding Silicon Nitride* »

Faible retrait *(0,1 %)*
Forte porosité *(15 à 20 %)*
Silicium résiduel *(10 %)*